This page was created with Questel-Orbit Imagination

©Derwent Information

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

Crystalline sodium di:silicate prodn. - by hydrothermal prodn. from quartz sand or amorphous sodium di:silicate

Patent Number : DE4038388

International patents classification : C01B-033/32

• **Abstract :**

DE4038388 A Hydrothermal prodn. of crystalline sodium disilicate (Na20: SiO2 mol ration = 1:2) is carried out at elevated temp. and antagenous pressure in a pressure vessel by (a) heating quartz sand and caustic soda and/or an aq. soln. of amorphous sodium disilicate to at least 235 deg.C; and either (b) subjecting the reaction mixt. of 50-75 wt.% total solids concn. to opt. concn. and, during or immediately after cooling to 90-130 deg.C, re-addn. of (part of) the removed water amount, and then removing the crystalline sodium disilicate ppte. from the suspension; or (b') subjecting the reaction mixt. of over 75wt.% total solids concn. to opt. concn. to up to 100 wt.% total solids concn. and then cooling to obtain pptd. crystalline sodium disilicate as a solid.

ADVANTAGE - The process allows single stage direct prodn. of fully crystalline, high purity sodium disilicate in the beta (low-temp) form, the purity being over 90% when step (b) is used and over 95% when step (b') is used. (5pp Dwg.No.0/0)

EP-502913 B A process for the hydrothermal production of solid, crystalline, high-purity sodium disilicate in the beta-from with a molar ratio of Na2O to SiO2 of 1:2, silica sand being reacted with sodium hydroxide in the pressure vessel at elevated temperature and under a pressure corresponding to that temperature, characterised in that, in a first step, silica sand and sodium hydroxide and/or an aqueous solution of amorphous sodium disilicate with a molar ratio of Na2O to SiO2 which corresponds to the composition of the desired end product and with a total solids concentration of 50 to 75% by weight are heated to at least 235 deg.C. in a second step the total solids content is optionally concentrated by removal of water from the reaction mixture, in a third step dependent on completion of the second step the quantity of water removed in the second step is completely or partly re-added during or immediately after subsequent cooling to 90 to 130 deg.C. and the crystalline sodium disilicate formed is then removed. (Dwg.0/0)

EP-559680 B A process for the hydrothermal production of solid, crystalline high-purity sodium disilicate in the beta form with a molar ratio of Na2O to SiO2 of 1:2, quartz sand being reacted with sodium hydroxide and/or an aqueous solution of sodium disilicate in a pressure vessel at elevated temperature and under the pressure corresponding to that temperature, characterised in that (a) in a first step, a mixture of quartz sand and sodium hydroxide and/or an aqueous solution of sodium disilicate with a total solids concentration of more than 75% by weight is heated to at least 235 deg.C, (b) in a second step, the total solids content is concentrated to as high as 100% by weight by removal of water from the reaction mixture and (c) the crystalline sodium disilicate accumulating as a solid is cooled. (Dwg.0/0)

US5356607 A Hydrothermal prepn. of solid, crystalline, Na disilicate (I) with a purity in excess of 95% in the B-form, with a molar ratio of Na2O:SiO2 of 1:2, where (A) quartz sand, caustic soda soln., and opt., an aq. soln. of amorphous (I), in a molar ratio of Na2O:SiO2 that corresponds to the compsn. of the desired final prod. and with a total solids concn. of 50-75 wt.%, are heated to 235 deg.C in a pressure vessel; and, opt. (B) the concn. of the mixt. in (A) is increased by removing water; and if (B) has been performed. (C) at least part of the amt. of water removed in (B) is added to the mixt. in (B) during or immediately after it has been cooled to 90-130 deg.C; and (D) (I) is recovered. The total solids concn. is pref. 60-70 wt.% and the reaction temp. is 250-280 deg.C.

ADVANTAGE - Highly pure (I) is formed. (Dwg.0/0)

US5417951 A Hydrothermal production of solid crystalline sodium disilicate in the beta form comprises: (a) reaction of quartz sand and sodium hydroxide and opt. an aq. solution of amorphous sodium disilicate in a pressure vessel at a temp. of at least 235 deg.C and under the water vapour pressure corresponding to that temp.. The mixture having a molar ratio of Na2O to SiO2 of 1:2 and a solids concentration of more than 75% by weight; (b) concentrating the total solids content by removal of water; and (c) cooling the solid crystalline sodium disilicate.

Pref. a ball-contg. roller autoclave is used as the pressure vessel and reaction temp. is 235-300 esp. 250-280 deg.C.

USE/ADVANTAGE - Crystalline sodium disilicate is used to prepare detergents and clearing prods.. The method produces high purity crystalline sodium disilicate in a single step. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : DE4038388 A 19910606 DW1991-24 5p * AP: 1990DE-4038388 19901201

WO9108171 A 19910613 DW1991-26 DSNW: BR CA HU JP KR SU US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

WO9209526 A1 19920611 DW1992-26 C01B-033/32 Ger 18p AP: 1991WO-EP02202 19911122 DSNW: JP KR US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IT LU NL SE

EP-502913 A1 19920916 DW1992-38 C01B-033/32 Ger 11p FD: Based on WO9108171 AP: 1990EP-0917667 19901123; 1990WO-EP02006 19901123 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE

HUT061249 T 19921230 DW1993-06 C01B-033/32 FD: Based on WO9108171 AP: 1990WO-EP02006 19901123; 1992HU-0001814 19901123

JP05503065 W 19930527 DW1993-26 C01B-033/32 5p FD: Based on WO9108171 AP: 1990WO-EP02006 19901123; 1991JP-0500103 19901123

EP-559680 A1 19930915 DW1993-37 C01B-033/32 Ger FD: Based on WO9209526 AP: 1991EP-0920147 19911122; 1991WO-EP02202 19911122 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL SE

JP06503060 W 19940407 DW1994-19 C01B-033/32 5p FD: Based on WO9209526 AP: 1991WO-EP02202 19911122; 1992JP-0500029 19911122

EP-502913 B1 19940824 DW1994-33 C01B-033/32 Ger 6p FD:

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK) HENKEL KGAA
(HENK) HENKEL KG

Inventor(s) : JUST G

THIS PAGE BLANK (USPTO

This page was created with Questel-Orbit Imagination

Based on WO9108171 AP: 1990EP-0917667 19901123; 1990WO-EP02006 19901123 DSR: AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE
DE59006922 G 19940929 DW1994-38 C01B-033/32 FD: Based on EP-502913; Based on WO9108171 AP: 1990DE-5006922 19901123; 1990EP-0917667 19901123; 1990WO-EP02006 19901123
US5356607 A 19941018 DW1994-41 C01B-033/32 4p AP: 1992US-0852249 19920602
ES2057602 T3 19941016 DW1994-42 C01B-033/32 FD: Based on EP-502913 AP: 1990EP-0917667 19901123
US5417951 A 19950523 DW1995-26 C01B-033/32 5p FD: Based on WO9209526 AP: 1991WO-EP02202 19911122; 1993US-0070474 19930601
EP-559680 B1 19950705 DW1995-31 C01B-033/32 Ger 5p FD: Based on WO9209526 AP: 1991EP-0920147 19911122; 1991WO-EP02202 19911122 DSR: AT BE DE ES FR GB IT NL SE
DE59105945 G 19950810 DW1995-37 C01B-033/32 FD: Based on EP-559680; Based on WO9209526 AP: 1991DE-5005945 19911122; 1991EP-0920147 19911122; 1991WO-EP02202 19911122
ES2073778 T3 19950816 DW1995-39 C01B-033/32 FD: Based on EP-559680 AP: 1991EP-0920147 19911122
KR-143978 B1 19980715 DW2000-18 C01B-033/32 AP: 1990WO-EP02006 19901123; 1992KR-0701219 19920523
Priority n° : 1989DE-3939919 19891202; 1990DE-4038388 19901201
Covered countries : 21
Publications count : 17
Cited patents : DE2549167; US2881049; EP-164552 1.Jnl.Ref; 01Jnl.Ref

• **Accession codes :**
Accession N° : 1991-172613 [24]
Sec. Acc. n° CPI : C1991-074551

• **Derwent codes :**
Manual code : CPI: E31-P05C
Derwent Classes : E34

• **Update codes :**
Basic update code :1991-24
Equiv. update code :1991-26; 1992-26; 1992-38; 1993-06; 1993-26; 1993-37; 1994-19; 1994-33; 1994-38; 1994-41; 1994-42; 1995-26; 1995-31; 1995-37; 1995-39; 2000-18

[redacted]

THIS PAGE BLANK

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 5 : C01B 33/32 — A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 91/08171

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 13. Juni 1991 (13.06.91)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP90/02006

(22) Internationales Anmeldedatum: 23. November 1990 (23.11.90)

(30) Prioritätsdaten:
P 39 39 919.2 2. Dezember 1989 (02.12.89) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)* : JUST, Günther [DE/DE]; Verdistraße 48, D-4010 Hilden (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN; TFP-Patentabteilung, Henkelstraße 67, D-4000 Düsseldorf 13 (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AT (europäisches Patent), BE (europäisches Patent), BR, CA, CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), DK (europäisches Patent), ES (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), GR (europäisches Patent), HU, IT (europäisches Patent), JP, KR, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), SU, US.

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: PROCESS FOR THE HYDROTHERMAL PRODUCTION OF CRYSTALLINE SODIUM DISILICATE

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HYDROTHERMALEN HERSTELLUNG VON KRISTALLINEM NATRIUMDISILIKAT

(57) Abstract

The invention concerns a process for the hydrothermal production of crystalline sodium disilicate with a molar ratio of $Na_2O : SiO_2$ of 1 : 2, at elevated temperature and at the pressure corresponding to this temperature in a pressure vessel. The process is characterized in that silica sand and caustic soda and/or an aqueous solution of amorphous sodium disilicate with a total-solids content of 50-75 % by wt. is heated, in a first step, to at least 235 °C. In an optional second step, the total-solids content may be increased by the removal of water from the reaction mixture. Depending on whether the second step has been carried out or not, the process may also include a third step in which part or all of the water removed in the second step is added again during or immediately after the subsequent cooling of the reaction mixture to 90-130 °C, and the crystalline sodium disilicate thus formed is separated off.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von kristallinem Natriumdisilikat mit einem Molverhältnis $Na_2O : SiO_2$ von 1 : 2 bei erhöhter Temperatur und unter dem dieser Temperatur entsprechenden Druck in einem Druckbehälter, dadurch gekennzeichnet, daß Quarzsand und Natronlauge und/oder eine wäßrige Lösung von amorphem Natriumdisilikat mit einer Gesamtfeststoffkonzentration von 50 bis 75 Gew.-% in einem ersten Schritt auf mindestens 235 °C erhitzt wird, in einem zweiten Schritt sich gegebenenfalls eine Aufkonzentration des Gesamtfeststoffgehalts durch Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch anschließen kann, in Abhängigkeit der Durchführung des zweiten Schritts in einem dritten Schritt die im zweiten Schritt entfernte Wassermenge ganz oder teilweise während oder unmittelbar nach der sich anschließenden Abkühlung auf 90 bis 130 °C wieder zugegeben wird und anschließend das angefallene, kristalline Natriumdisilikat abgetrennt wird.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	ES	Spanien	MG	Madagaskar
AU	Australien	FI	Finnland	ML	Mali
BB	Barbados	FR	Frankreich	MN	Mongolei
BE	Belgien	GA	Gabon	MR	Mauritanien
BF	Burkina Faso	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BG	Bulgarien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BJ	Benin	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BR	Brasilien	HU	Ungarn	PL	Polen
CA	Kanada	IT	Italien	RO	Rumänien
CF	Zentrale Afrikanische Republik	JP	Japan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SN	Senegal
CI	Côte d'Ivoire	LI	Liechtenstein	SU	Soviet Union
CM	Kamerun	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
DE	Deutschland	LU	Luxemburg	TG	Togo
DK	Dänemark	MC	Monaco	US	Vereinigte Staaten von Amerika

Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von kristallinem Natriumdisilikat

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von kristallinem Natriumdisilikat aus Quarzsand und Natronlauge und/oder aus wäßrigen Lösungen von amorphem Natriumdisilikat.

Die Herstellung kristalliner Natriumsalze von Kieselsäuren mit einem SiO_2/Na_2O-Verhältnis von 2 : 1 bis 3 : 1 erfolgt üblicherweise durch Temperung von Natriumsilikat-Gläsern oder durch Erhitzen von Natriumcarbonat und Quarz (DE-OS 31 00 942).

Willgallis und Range (Glastechnische Berichte, 37 (1964), 194-200) beschreiben die Herstellung von α,ß- und γ -$Na_2Si_2O_5$ durch Temperung von geschmolzenem und nicht geschmolzenem, entwässertem Natronwasserglas. Diese Produkte haben Schichtstruktur. Daß es sich um kristalline Formen handelt, ergibt sich aus den Röntgendiffraktionsspektren. Die Autoren zeigen, daß in Abhängigkeit von der Temperatur verschiedene Kristallformen erhalten werden.

Benecke und Lagaly beschreiben in Am. Mineral., 62 (1977), 763-771 ein Verfahren zur Herstellung eines hydratisierten, kristallinen Natriumsilikates mit Kanemit-Struktur (etwa der Zusammensetzung $NaHSi_2O_5$). Dabei wird in einem ersten Schritt SiO_2 in Methanol dispergiert und mit kalter Natronlauge versetzt. Dieses Verfahren ist aufwendig wegen der kontrollierten Zugabe der einzelnen Substanzen und erfordert wegen der Verwendung an brennbarem Methanol spezielle Sicherheitsvorkehrungen.

In der DE-OS 34 17 649 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem man hydratisiertes Natriumsilikat mit Kristallkeimen versetzt, die Reaktionsmischung durch Erhitzen entwässert und die entwässerte Reaktionsmischung so lange bei einer Temperatur hält, die mindestens 450 °C beträgt, jedoch unter dem Schmelzpunkt liegt, bis sich das kristalline Natriumsilikat mit Schichtstruktur gebildet hat.

Bei der Entwässerung (beim Eindampfen) von Wasserglaslösungen oder Lösungen üblicher Natriumsilikate (ohne Schichtstruktur) mit einem Mol-Verhältnis SiO_2/Na_2O von 1,9 : 1 bis 3,5 : 1 werden amorphe Produkte erhalten. Erst bei Temperaturen oberhalb 450 °C und im Verlauf mehrerer Stunden kristallisieren diese Produkte in Gegenwart einer wäßrigen Phase (DE-OS 34 17 649). Für diese Reaktion sind im allgemeinen mehrere Stunden notwendig. Bei Temperaturen zwischen 600 und 850 °C reichen mitunter auch Minuten und bei bestimmten Silikaten Bruchteile einer Minute aus.

EP-A 0 320 770 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von röntgenkristallinem Natriumdisilikat (Natriumsilikat mit Schichtstruktur) durch Auflösen von röntgenkristallinem Schichtsilikat in Wasser und anschließendem Eindampfen bei erhöhter Temperatur. Dieses Verfahren geht dabei bereits von kristallinem Natriumschichtsilikat aus und ist speziell auf die Herstellung von Natriumdisilikat-haltigen Wasch- und Reinigungsmitteln gerichtet. Diese Druckschrift beschreibt lediglich eine Verarbeitungsform von primär durch andere Verfahren erhaltenem kristallinem Natriumdisilikat durch Lösen in Wasser und anschließendes Verdampfen von Wasser.

Gleichermaßen ist dem Fachmann bekannt, daß das Lösen von amorphem Natriumdisilikat in Wasser und anschließendem Eindampfen wiederum zu amorphem Natriumdisilikat führt.

Gemäß dem Stand der Technik ist es bisher nicht möglich, in einer technisch realisierbaren Form auf hydrothermalem Weg direkt zu kristallinem Natriumdisilikat mit einer hohen Reinheit zu gelangen.

J. Franke (Bull. Soc. Chim., 1950, S. 454 f) beschreibt Versuche zur hydrothermalen Herstellung von Natriumdisilikat. Zur Isolation des Reaktionsproduktes aus Quarz und Natriumhydroxidlösung wurde in aufwendigen Apparaturen z.T. durch Einsatz von Kristallisationskeimen versucht, eine Kristallisation des Reaktionsproduktes herbeizuführen. Die erhaltenen Reaktionsprodukte überließ man anschließend mehrere Wochen unter Kühlung der Kristallisation, wobei man oft Gemische aus amorphem und kristallinem Natriumdisilikat erhielt.

Es bestand nun die Aufgabe, ein einfaches Verfahren bereitzustellen, daß es ermöglicht, ausgehend von Quarzsand und Natriumhydroxid-Lösung und/oder wäßrigen Lösungen von amorphem Natriumdisilikat in einer Stufe kristallines, hochreines Natriumdisilikat herzustellen.

Überraschend wurde nun gefunden, daß festes, kristallines und hochreines Natriumdisilikat bei der hydrothermalen Umsetzung von Quarzsand und Natronlauge und/oder wäßrigen Lösungen von amorphem Natriumdisilikat entsteht, wenn begrenzte Konzentrations- und Temperaturbedingungen eingehalten werden.

Gemäß der Erfindung wurde die Aufgabe gelöst durch ein Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von kristallinem Natriumdisilikat mit einem Molverhältnis Na_2O : SiO_2 von 1 : 2 bei erhöhter Temperatur und unter dem dieser Temperatur entsprechenden Druck in einem Druckbehälter, dadurch gekennzeichnet, daß Quarzsand und Natronlauge und/oder eine wäßrige Lösung von amorphem Natriumdisilikat mit einer Gesamtfeststoffkonzentration von 50 bis 75 Gew.-% in

einem ersten Schritt auf mindestens 235 °C erhitzt wird, in einem zweiten Schritt sich gegebenenfalls eine Aufkonzentration des Gesamtfeststoffgehalts durch Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch anschließen kann, in Abhängigkeit der Durchführung des zweiten Schritts in einem dritten Schritt die im zweiten Schritt entfernte Wassermenge ganz oder teilweise während oder unmittelbar nach der sich anschließenden Abkühlung auf 90 bis 130 °C wieder zugegeben wird und anschließend das angefallene, kristalline Natriumdisilikat abgetrennt wird.

Die Untergrenze für die Gesamtfeststoffkonzentration liegt bei 50 Gew.-%. Unter Gesamtfeststoffkonzentration versteht man hierbei den prozentualen Anteil der insgesamt eingesetzten Feststoffe SiO_2 und Na_2O (aus NaOH berechnet), im Falle von wäßrigen Lösungen von amorphem Natriumdisilikat den darin enthaltenen Anteil an Feststoff oder bei Gemischen aus Quarzsand, Natriumhydroxid und wäßrigen Lösungen aus amorphem Natriumdisilikat die Summe aller darin enthaltenen Feststoffe.

Dies ist ein Konzentrationsbereich, bei dem beim Abkühlen normalerweise hochviskose, kaum mehr fließfähige Massen auftreten, die nur noch schwer zu handhaben sind. Durch das Abscheiden von beachtlichen Mengen an kristallinem Natriumdisilikat während des Reaktionsverlaufs sinkt die Konzentration in der Lösung. Eine solche Suspension ist noch handhabbar und filtrierbar.

Die obere Grenze der Gesamtfeststoffkonzentration wird mit 75 Gew.-% durch die Grenzen der Verarbeitung gegeben. Von praktischer Bedeutung sind insbesondere Gesamtfeststoffkonzentrationen der eingesetzten Gemische oder Lösungen von 60 bis 70 Gew.-%. Bei Gesamtfeststoffkonzentrationen von über 75 Gew.-% steigt zwar die Ausbeute an kristallinem Natriumdisilikat weiter an, jedoch kommt

es gleichzeitig zu immer stärkeren Wandanbackungen, die nur durch speziell abgestimmte Apparaturen vermieden werden können.

Der erste Schritt des Verfahrens entspricht einer Aufschlußreaktion, welche bei einer Temperatur von mindestens 235 °C in einem Druckbehälter (Autoklav) durchgeführt wird. Die bei dieser Temperatur zur Erzielung eines quantitativen Umsatzes notwendige Reaktionszeit beträgt 2 bis 3 h. Ein Umsatz von ca. 99 % kann schon nach einer Reaktionszeit von 30 min erhalten werden. Gemäß der Erfindung können Umsatz-Werte von weit über 99 % erzielt werden.

Allgemein gilt, daß sich die Reaktionszeit mit zunehmender Reaktionstemperatur verkürzt, jedoch die Reaktionstemperatur, um den verfahrenstechnischen Aufwand in einem durchführbaren Rahmen zu halten, zwischen 235 und 300 °C, insbesondere zwischen 250 und 280 °C liegt. Dennoch kann die Reaktion auch jederzeit bei einer Reaktionstemperatur von oberhalb von 300 °C durchgeführt werden. Dies ist insbesondere dann von Interesse, wenn kurze Reaktionszeiten erzielt werden sollen, wie dies bei einer kontinuierlichen Verfahrensführung der Fall ist.

Die mittlere Ausbeute an kristallinem Natriumdisilikat beträgt in einem isoliert betrachteten Ansatz 50 bis 60 Gew.-% der eingesetzten Gesamtfeststoffmenge. Der Rest liegt im wesentlichen als amorphes Natriumdisilikat in gelöster Form vor und fällt bei der Filtration als Filtrat an. Dieses Filtrat kann gegebenenfalls nach Aufkonzentration auf den erforderlichen Konzentrationsbereich erneut in das Verfahren eingebracht werden, sofern keine andere Verwendungsmöglichkeit dafür besteht (Beispiel 3). Hierbei ist wiederum darauf zu achten, daß für das entstehende Gemisch eine Gesamtfeststoffkonzentration von mindestens 50 Gew.-% eingehalten wird. Gegebenenfalls kann durch Entfernung der berechneten Menge an

Wasser während des Aufheizens auf die Reaktionstemperatur die gewünschte Konzentration eingestellt werden. Die Ausbeute an kristallinem Natriumdisilikat, die aus solchen Gemischen aus zurückgewonnenen Lösungen von amorphem Natriumdisilikat, Quarzsand und Natronlauge besteht, beträgt ebenfalls 50 bis 60 Gew.-%. Auf diese Weise kommt es nach und nach zu einer vollständigen Umwandlung zu kristallinem Produkt.

Für den Einsatz von wäßrigen Lösungen von amorphem Natriumdisilikat gilt hinsichtlich der angegebenen Konzentrations- und Temperaturbereiche Entsprechendes. Die Lösung ist gegebenenfalls den Konzentrationserfordernissen durch Aufkonzentration anzupassen. Der Zeitbedarf ist jedoch wesentlich geringer als beim Aufschließen von Quarz, die Ausbeute an kristallinem Natriumdisilikat ist etwas geringer. Sie läßt sich jedoch durch Zusatz von kristallinem Natriumdisilikat als Impfmasse noch steigern und liegt dann bei über 45 Gew.-% (Beispiel 4).

Das Verfahren kann gemäß der Erfindung gegebenenfalls auch so geführt werden, daß die Gesamtfeststoffkonzentration in einem sich an den ersten Schritt anschließenden zweiten Schritt durch Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch erhöht wird. Der als Dampf aus dem Reaktionsgefäß austretende Wasseranteil wird kondensiert, und kann in einem dritten Schritt dem Reaktionsgemisch zu einem späteren Zeitpunkt ganz oder teilweise wieder zugeführt werden. Dieser dritte Schritt erfolgt in der Regel während der Abkühlung oder unmittelbar danach. Die Aufkonzentration bewirkt, daß die Gesamtfeststoffkonzentration um weitere 5 bis 10 Gew.-% erhöht wird, wodurch eine weitere Erhöhung der Ausbeute an kristallinem Natriumsilikat durch Kristallisation erzielt wird.

Die Aufkonzentration des Reaktionsgemisches kann auch bereits

während des Erhitzens auf die Reaktionstemperatur erfolgen. Dies kann insbesondere dann von Interesse sein, wenn die Gesamtfeststoffkonzentrationen der eingesetzten Gemische niedrig sind (Beispiele 3 und 4).

Vor der Aufarbeitung, jedoch während oder unmittelbar nach der Abkühlung, wenn das Reaktionsgemisch eine Temperatur zwischen 90 und 130 °C besitzt, wird die entfernte Menge Wasser wieder zugesetzt, wodurch die Mischung wieder handhabbar wird.

Die weitere Aufarbeitung erfolgt anschließend durch Abtrennung des kristallinen Natriumdisilikats von der Mutterlauge, insbesondere durch Filtration bei einer Temperatur zwischen 100 und 130 °C. Hierzu haben sich insbesondere beheizte Filterpressen oder Drucknutschen bewährt, in welchen die Filtration durch ein alkalibeständiges Filtertuch bevorzugt bei 2 bis 3 bar erfolgt. Zweckmäßig wird mit Dampf von 2 bar zur Verdrängung von Resten der Lösung nachgeblasen. Der anfallende Filterkuchen besitzt noch einen Wassergehalt von etwa 15 Gew.-%. Nach dem Zerkleinern des Filterrückstandes kann, wenn gewünscht, der Wassergehalt auf etwa 2 Gew.-%, beispielsweise durch Behandlung mit Heißluft in einem Wirbeltrockner gesenkt werden. An die Trocknung kann sich noch eine Siebung und/oder Mahlung anschließen.

Das so erhaltene kristalline Natriumdisilikat besitzt eine Reinheit von über 95 % und besteht aus der ß-Form (Tieftemperatur-Form) wie durch Röntgenbeugungsdiagramme nachgewiesen wurde.

Nachfolgende Beispiele erläutern das Verfahren, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein:

Beispiel 1

In einem mit Nickel plattierten Rührautoklav mit 5 l Gesamtinhalt, belastbar bis 350 °C und 300 bar, ausgerüstet mit Ankerrührer und Elektroheizung, wurde die hydrothermale Silikatsynthese und die kristalline Umwandlung durchgeführt.

Dazu wurde der Autoklav mit 1,6 kg Natronlauge (50 Gew.-%), 0,25 kg Wasser und 1,2 kg Quarzsand (Korngröße 0,1 bis 0,7 mm) gefüllt und auf 250 °C aufgeheizt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde abgekühlt und bei etwa 100 °C der Autoklaveninhalt geleert. Es lag eine mittelviskose, feinteilige Suspension mit 60 Gew.-% Feststoffgehalt vor. Zur Isolierung des kristallinen Natriumdisilikat-Anteils wurde über eine beheizte Drucknutsche mit feinporigem Polypropylentuch bei 2 bis 3 bar filtriert und zur Verdrängung von anhaftender Lösung mit Dampf von 2 bar nachgeblasen. Der anfallende Filterkuchen mit einem Wassergehalt von etwa 15 Gew.-% wurde anschließend zerkleinert und in dieser Form mit Heißluft auf etwa 2 Gew.-% Wassergehalt getrocknet. Eine abschließende Mahlung und Siebung ergab 0,98 kg kristallines Natriumdisilikat als Endprodukt. Laut Röntgenbeugungsdiagramm handelte es sich um reines kristallines Natriumdisilikat der β-Form. Die Ausbeute an kristallinem Produkt betrug 51 %. Die angefallene Mutterlauge wog 1,95 kg und enthielt 0,88 kg amorphes Disilikat, was einem Feststoffgehalt von 45 % entspricht.

Beispiel 2

Die Apparatur aus Beispiel 1 wurde mit 1,6 kg Natronlauge (50 Gew.-%) und 1,2 kg Quarzsand gefüllt, auf 250 °C aufgeheizt und 2 h bei dieser Temperatur gehalten. Vor dem Abkühlen wurden 0,2 kg Wasser abdestilliert und damit die Gesamtfeststoffkonzentration von

65 Gew.-% auf 70 Gew.-% erhöht. Nach dem Abkühlen auf etwa 100 °C wurden 0,2 kg Wasser in den Ansatz zurückgeführt und dann aufgearbeitet. Es wurde eine Ausbeute an kristallinem Natriumdisilikat von 58 % erzielt.

Beispiel 3

Die Apparatur aus Beispiel 1 wurde mit 1,9 kg Mutterlauge (45 Gew.-% Feststoffgehalt an amorphem Natriumdisilikat), 0,85 kg Natronlauge (50 Gew.-%) und 0,64 kg Quarzsand gefüllt. Während des Aufheizens auf 250 °C wurden 0,6 kg Wasser abdestilliert. Nach 2 h Reaktionszeit wurde abgekühlt und wie in Beispiel 1 beschrieben, aufgearbeitet. Die Ausbeute an kristallinem Produkt betrug 55 %.

Beispiel 4

Die Apparatur aus Beispiel 1 wurde mit 3,5 kg einer 50 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von amorphem Natriumdisilikat gefüllt und während des Aufheizens auf 250 °C 0,8 kg abdestilliert. Nach einer Reaktionszeit von 20 min wurde wie in Beispiel 1 beschrieben abgekühlt und aufgearbeitet. Die Ausbeute an kristallinem Produkt betrug 44 Gew.-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur hydrothermalen Herstellung von kristallinem Natriumdisilikat mit einem Molverhältnis Na_2O : SiO_2 von 1 : 2 bei erhöhter Temperatur und unter dem dieser Temperatur entsprechenden Druck in einem Druckbehälter, dadurch gekennzeichnet, daß Quarzsand und Natronlauge und/oder eine wäßrige Lösung von amorphem Natriumdisilikat mit einer Gesamtfeststoffkonzentration von 50 bis 75 Gew.-% in einem ersten Schritt auf mindestens 235 °C erhitzt wird, in einem zweiten Schritt sich gegebenenfalls eine Aufkonzentration des Gesamtfeststoffgehalts durch Entfernung von Wasser aus dem Reaktionsgemisch anschließen kann, in Abhängigkeit der Durchführung des zweiten Schritts in einem dritten Schritt die im zweiten Schritt entfernte Wassermenge ganz oder teilweise während oder unmittelbar nach der sich anschließenden Abkühlung auf 90 bis 130 °C wieder zugegeben wird und anschließend das angefallene, kristalline Natriumdisilikat abgetrennt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gesamtfeststoffkonzentration 60 bis 70 Gew.-% beträgt.

3. Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur zwischen 235 und 300 °C, vorzugsweise zwischen 250 und 280 °C liegt.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die wäßrige Lösung von amorphem Natriumdisilikat aus der Mutterlauge besteht, die bei der Abtrennung des kristallinen Natriumdisilikats gewonnen wird.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufkonzentration durch Entfernung von Wasser bereits während dem Erhitzen des Reaktionsgemisches erfolgt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/EP 90/02006

I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (if several classification symbols apply, indicate all) [6]

According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC

Int.Cl.[5] C 01 B 33/32

II. FIELDS SEARCHED

Minimum Documentation Searched [7]

Classification System	Classification Symbols
Int.Cl.[5]	C 01 B; C 11 D

Documentation Searched other than Minimum Documentation to the Extent that such Documents are included in the Fields Searched [8]

III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT [9]

Category [10]	Citation of Document, [11] with indication, where appropriate, of the relevant passages [12]	Relevant to Claim No. [13]
X	US, A, 2881049 (F. ERBE ET AL.) 7 April 1959, see column 8, line 32 - line 49; column 13, line 24 - line 29 --	1,3
A	DE, A1, 2549167 (WOELLNER-WERKE) 12 May 1977, see the whole document ------	1-5

* Special categories of cited documents: [14]

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

IV. CERTIFICATION

Date of the Actual Completion of the International Search	Date of Mailing of this International Search Report
11 February 1991 (11.02.91)	5 March 1991 (05.03.91)
International Searching Authority	**Signature of Authorized Officer**
European Patent Office	

ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON INTERNATIONAL PATENT APPLICATION NO. PCT/EP 90/02006

SA 42146

This annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 28/12/90
The European Patent office is in no way liable for theseparticulars which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A- 2881049	07/04/59	NONE	
DE-A1- 2549167	12/05/77	NL-A- 7612154	05/05/77

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 90/02006

I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGENSTANDS (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben)[6]

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

Int.Cl.5 C 01 B 33/32

II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff[7]

Klassifikationssystem	Klassifikationssymbole
Int.Cl.5	C 01 B; C 11 D

Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen[8]

III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN[9]

Art *	Kennzeichnung der Veröffentlichung[11], soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile[12]	Betr. Anspruch Nr.[13]
X	US, A, 2881049 (F. ERBE ET AL) 7 April 1959, siehe Spalte 8, Zeile 32 - Zeile 49; Spalte 13, Zeile 24 - Zeile 29 --	1,3
A	DE, A1, 2549167 (WOELLNER-WERKE) 12 Mai 1977, siehe Dokument insgesamt --	1-5

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen[10]:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

IV. BESCHEINIGUNG

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
11. Februar 1991	05. 03. 91
Internationale Recherchenbehörde	**Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten**
Europäisches Patentamt	p.p. MISS D. S. KOWALCZYK

ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR.PCT/EP 90/02006

SA 42146

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 28/12/90
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A- 2881049	07/04/59	KEINE	
DE-A1- 2549167	12/05/77	NL-A- 7612154	05/05/77

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

EPO FORM P0473